

Original document

# ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT MATERIAL AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING THE SAME

Publication number: JP11111458

Publication date: 1999-04-23

Inventor: TAMANO MICHIKO; MAKI SHINICHIRO; ONIKUBO SHIYUNICHI; OKUTSU SATOSHI; ENOKIDA TOSHIO

Applicant: TOYO INK MFG CO

**Classification:**

- international: *H01L51/50; C09K11/06; H05B33/14; H01L51/50; C09K11/06; H05B33/14; (IPC1-7): H05B33/14; C09K11/06*

- european:

Application number: JP19970264468 19970929

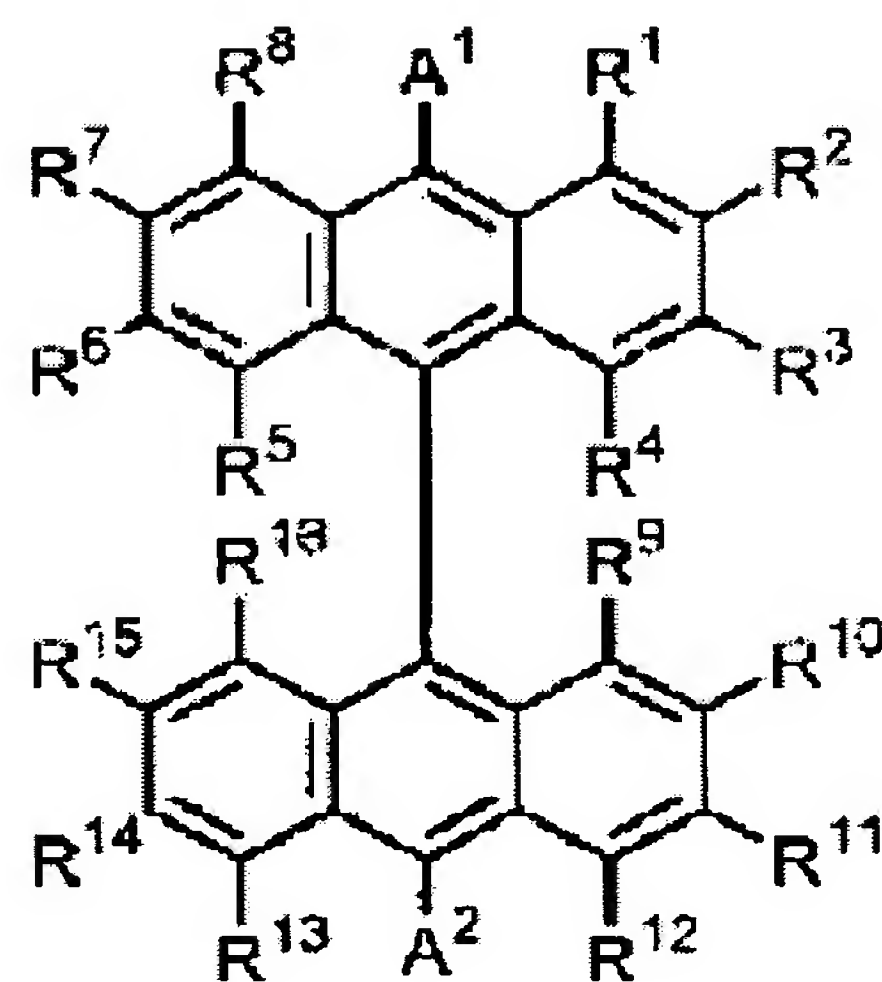
Priority number(s): JP19970264468 19970929

[View INPADOC patent family](#)

Report a data error here

## Abstract of JP11111458

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic electroluminescent element having high luminous brightness and luminous efficiency and good stability to repeated use by using a specified luminescent material for the organic electroluminescent(EL) element. **SOLUTION:** This luminescent material for an organic electroluminescent(EL) element is defined by the formula. In the formula, A<1> - A<2> independently an optionally substituted alkyl group, alkoxy group, aryloxy group, condensed polycyclic group, alkylamino group, and arylamino group. R<1> -R<16> are independently hydrogen, a halogen, cyano group, nitro group, an optionally substituted alkyl group, alkoxy group, aryloxy group, alkylthio group, arylthio group, cyclic group, and amino group. A compound where neighboring substituents of R<1> -R<16> form an aromatic ring, has high glass transition temperature and melting point and the heat resistance is improved, so when such a compound is used as a luminescent material for an organic electroluminescent element, high luminous brightness is obtained.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平11－111458

(43) 公開日 平成11年(1999) 4 月23日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
H05B 33/14  
C09K 11/06

識別記号

F I  
H05B 33/14  
C09K 11/06

B  
Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全22頁)

(21) 出願番号 特願平9－264468  
(22) 出願日 平成 9 年(1997) 9 月29日

(71) 出願人 000222118  
東洋インキ製造株式会社  
東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号  
(72) 発明者 玉野 美智子  
東京都中央区京橋二丁目 3 番13号 東洋インキ製造株式会社内  
(72) 発明者 真木 伸一郎  
東京都中央区京橋二丁目 3 番13号 東洋インキ製造株式会社内  
(72) 発明者 鬼久保 俊一  
東京都中央区京橋二丁目 3 番13号 東洋インキ製造株式会社内

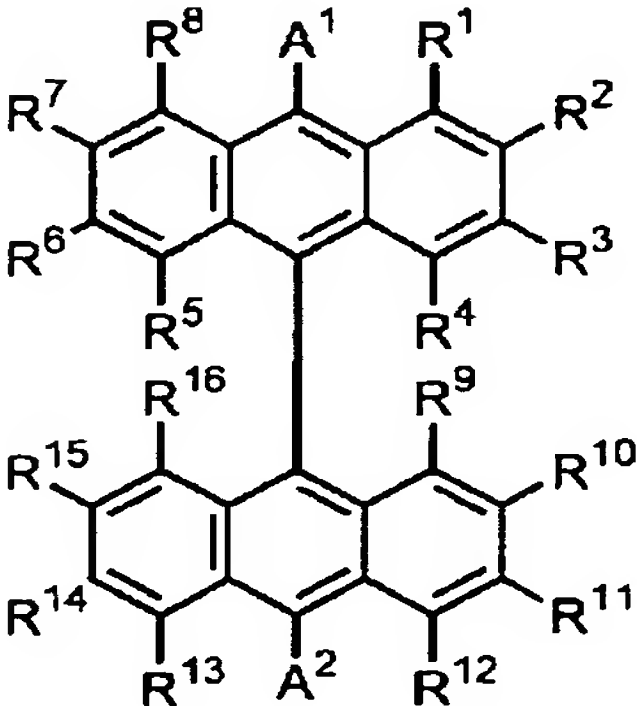
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】  
【課題】 高輝度・高発光効率、発光劣化が少なく信頼性の高いエレクトロルミネッセンス素子材料、および有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。  
【解決手段】 下記一般式〔1〕からなる有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔1〕  
【化1】

〔式中、A<sup>1</sup> ～ A<sup>2</sup> は、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、縮合多環基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を表す。R<sup>1</sup> ～ R<sup>16</sup> は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、環基、アミノ基を表す。〕

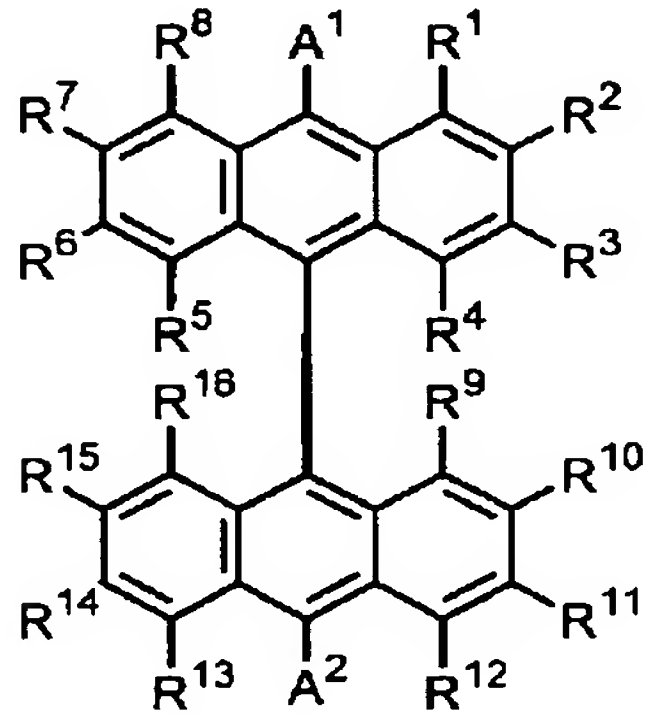


## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式〔1〕

【化 1】

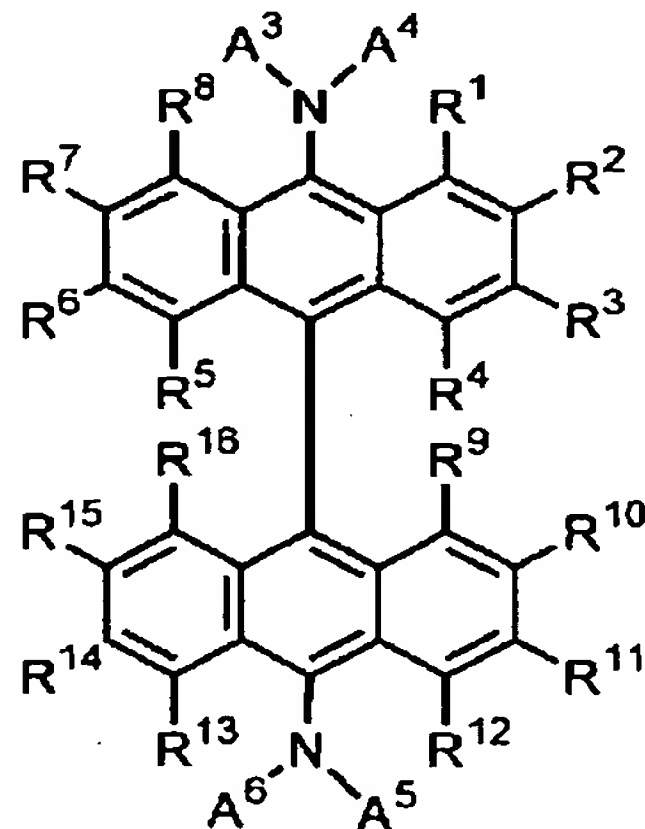


〔式中、 $A^1 \sim A^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の縮合多環基、置換もしくは未置換のアルキルアミノ基、置換もしくは未置換のアリールアミノ基を表す。 $R^1 \sim R^{16}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す（隣接した基同士でそれぞれ互いに結合して新たな環を形成してもよい。）〕

【請求項 2】 下記一般式〔2〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式〔2〕

【化 2】



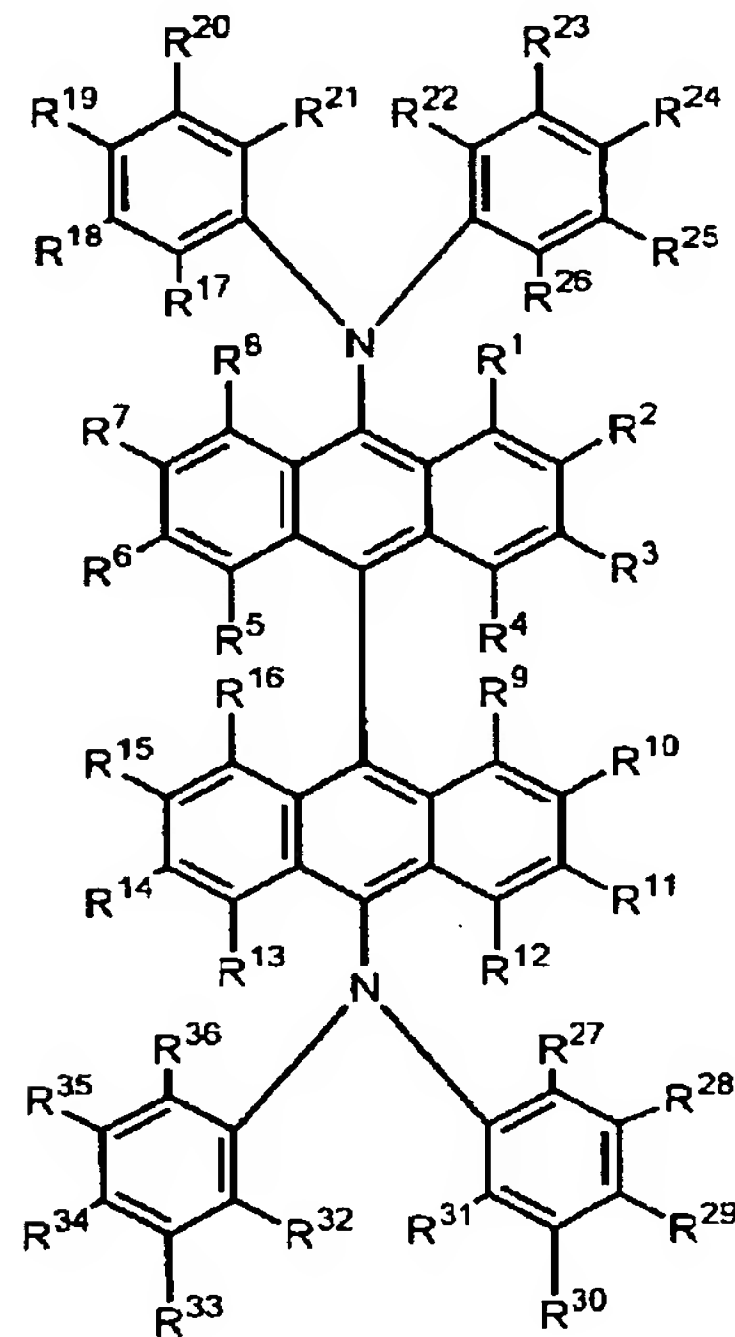
〔式中、 $A^3 \sim A^6$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素数 6 ～ 16 のアリール基を表す。 $R^1 \sim R^{16}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置

換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す（隣接した基同士でそれぞれ互いに結合して新たな環を形成してもよい。）〕

【請求項 3】 下記一般式〔3〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式〔3〕

10 【化 3】

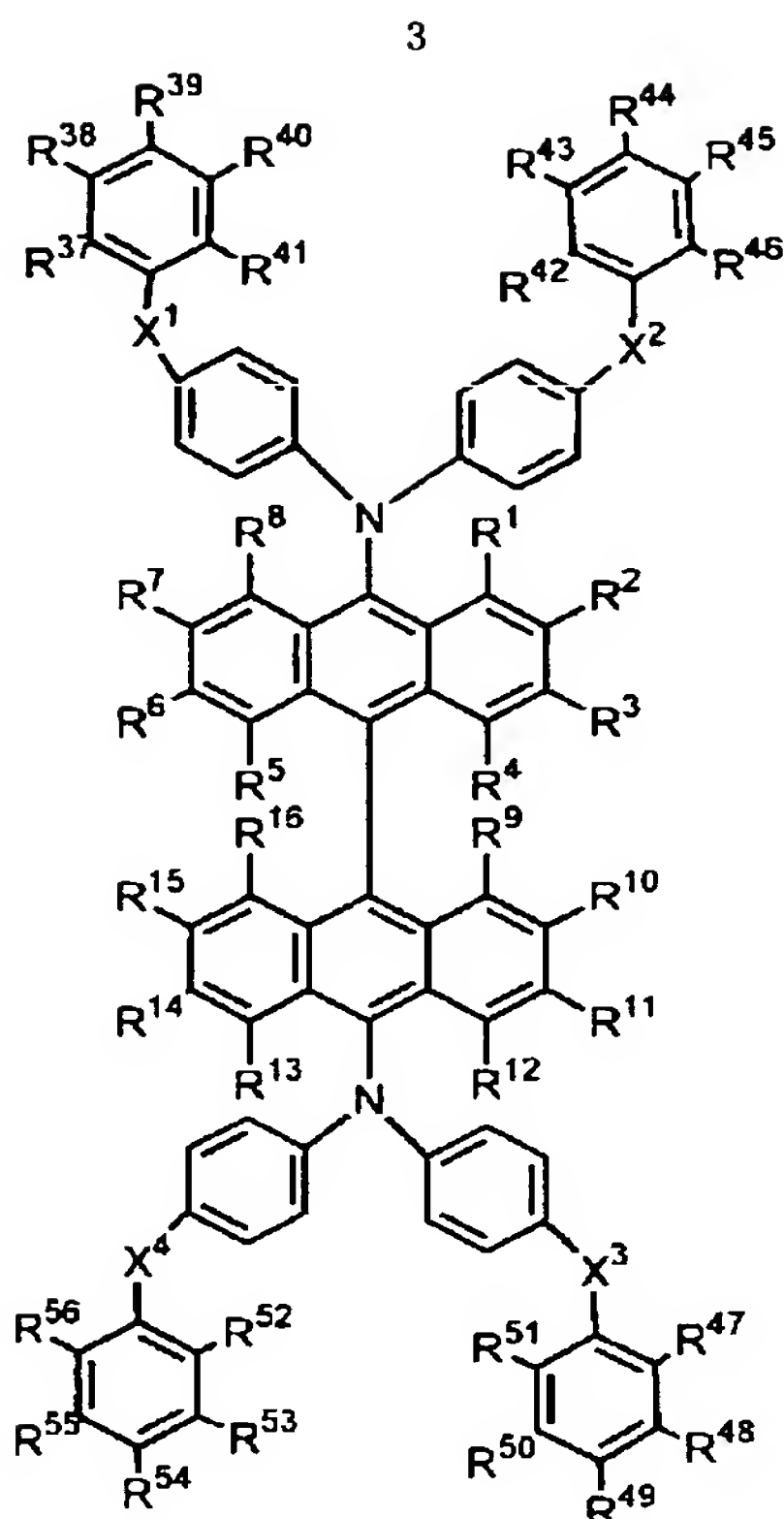


〔式中、 $R^1 \sim R^{36}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す（ $R^1 \sim R^{36}$  は、隣接した基同士でそれぞれ互いに結合して新たな環を形成してもよい。）〕

【請求項 4】 下記一般式〔4〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式〔4〕

【化 4】

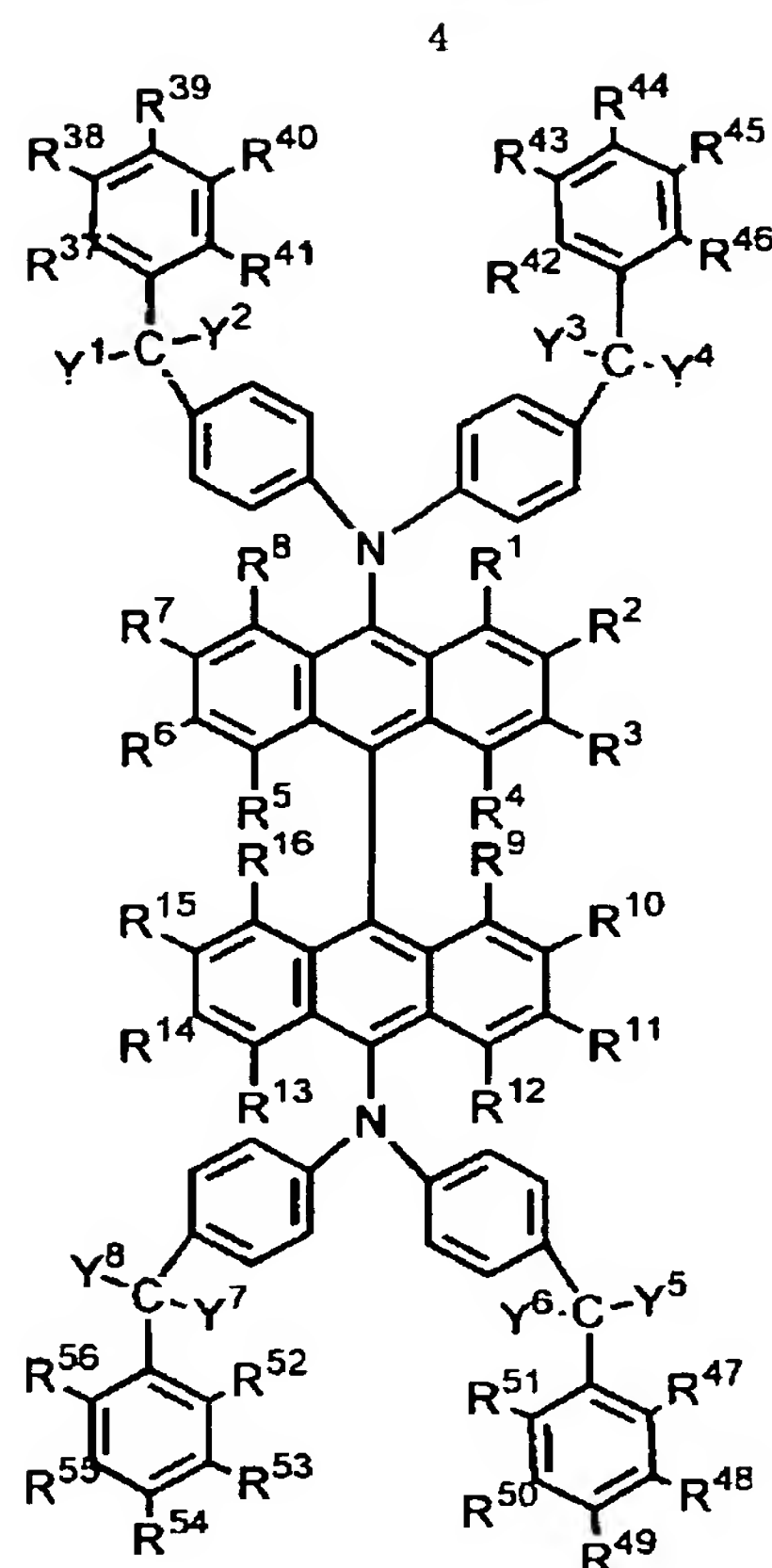


[式中、 $R^1 \sim R^{16}$  および  $R^{37} \sim R^{56}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す ( $R^1 \sim R^{16}$  は、隣接した基同士でそれぞれ互いに結合して新たな環を形成してもよい。)。  $X^1 \sim X^4$  は、それぞれ独立に、O、S、 $C=O$ 、 $SO_2$ 、 $(CH_2)_x-O-(CH_2)_y$ 、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族環基を表す。ここで、 $x$  および  $y$  は、0～20の正の整数を表すが、 $x+y=0$  となることはない。]

【請求項5】 下記一般式〔5〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式〔5〕

【化5】



[式中、 $R^1 \sim R^{16}$  および  $R^{37} \sim R^{56}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す ( $R^1 \sim R^{16}$  は、隣接した基同士でそれぞれ互いに結合して新たな環を形成してもよい。)。  $Y^1 \sim Y^8$  は、置換もしくは未置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数6～16のアリール基を表す。また、 $Y^1$  と  $Y^2$ 、 $Y^3$  と  $Y^4$ 、 $Y^5$  と  $Y^6$ 、 $Y^7$  と  $Y^8$  で、置換もしくは未置換の炭素数5～7の脂肪族環基を形成しても良い。]

【請求項6】 一对の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項1～5いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 一对の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項1～5いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 一对の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子



子において、発光層がホスト材料とドーピング材料からなり、該ドーピング材料が請求項 1 ～ 5 いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス ( E L ) 素子用発光材料および高輝度の発光素子に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】有機物質を使用した E L 素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に E L は、発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【 0 0 0 3 】従来の有機 E L 素子は、無機 E L 素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10 V 以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機 E L 素子が報告され、関心を集めている (アプライド・フィジクス・レターズ、51 巻、913 ページ、1987 年参照)。この方法は、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6 ～ 7 V の直流電圧で輝度は数 1000 c d / m<sup>2</sup>、最大発光効率は 1.5 l m / W を達成して、

【 0 0 0 4 】しかしながら、現在までの有機 E L 素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ十分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。これは、例えば、トリス (8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム錯体等の金属キレート錯体が、電界発光時に化学的に不安定であり、陰極との密着性も悪く、短時間の発光で大きく劣化していた。以上の理由により、高い発光輝度、発光効率を持ち、繰り返し使用時での安定性の優れた有機 E L 素子の開発のために、優れた発光能力を有し、耐久性のある発光材料の開発が望まれている。

【 0 0 0 5 】

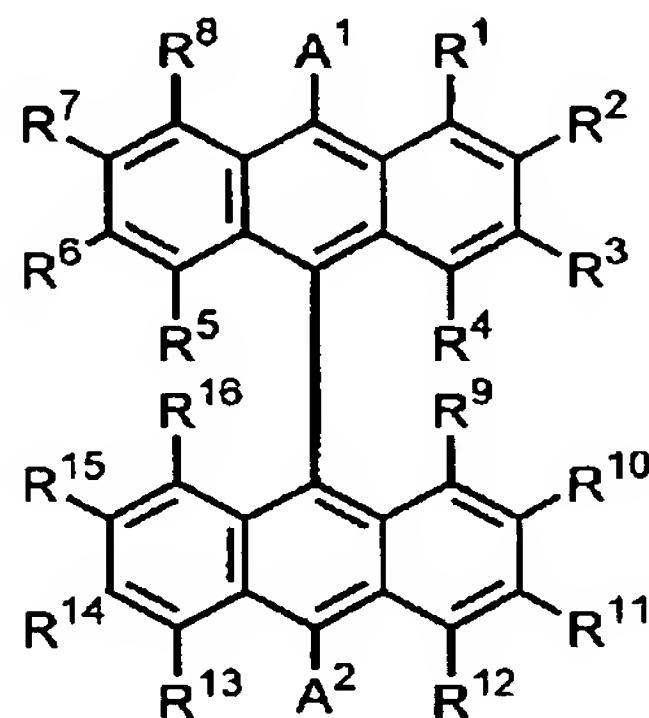
【発明が解決しようとする課題】本発明は、発光輝度が高く、繰り返し使用時での安定性の優れた有機 E L 素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式 [ 1 ] ないし一般式 [ 5 ] で示される有機 E L 素子用発光材料を発光層に使用した有機 E L 素子の発光輝度および発光効率が高く、繰り返し使用時での安定性も優れていることを見だし本発明を成すに至った。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式 [ 1 ] で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

一般式 [ 1 ]

【化 6】



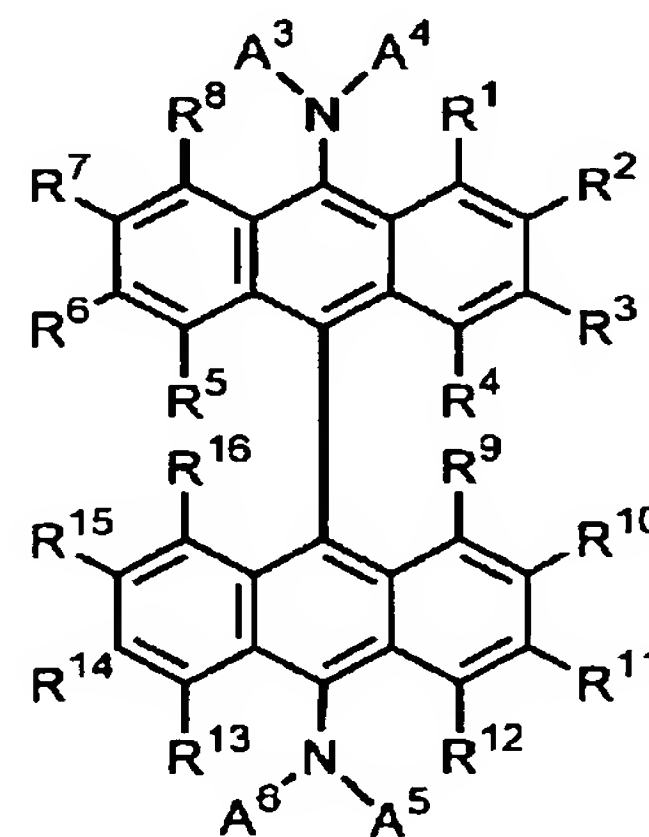
[式中、A<sup>1</sup> ～ A<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の縮合多環基、置換もしくは未置換のアルキルアミノ基、置換もしくは未置換のアリールアミノ基を表す。R<sup>1</sup> ～ R<sup>16</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す (隣接した基同士でそれぞれ互いに結合して新たな環を形成してもよい。)]

【 0 0 0 7 】更に本発明は、下記一般式 [ 2 ] で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

一般式 [ 2 ]

【 0 0 0 8 】

【化 7】



【 0 0 0 9 】 [式中、A<sup>3</sup> ～ A<sup>6</sup> は、それぞれ独立に、

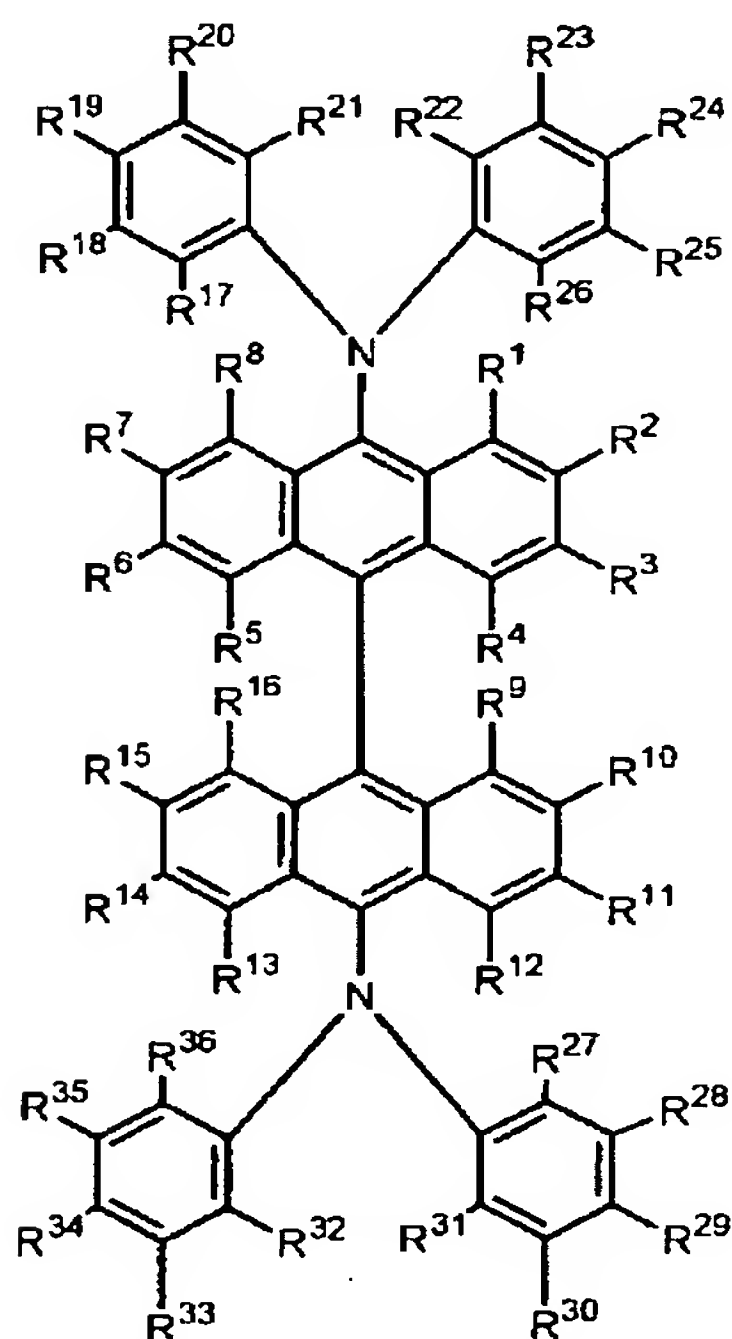
置換もしくは未置換の炭素数 6 ～ 1 6 のアリール基を表す。 $R^1 \sim R^{16}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す（隣接した基同士でそれぞれ互いに結合して新たな環を形成してもよい。）。

【 0 0 1 0 】 更に本発明は、下記一般式 [ 3 ] で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

一般式 [ 3 ]

【 0 0 1 1 】

【 化 8 】



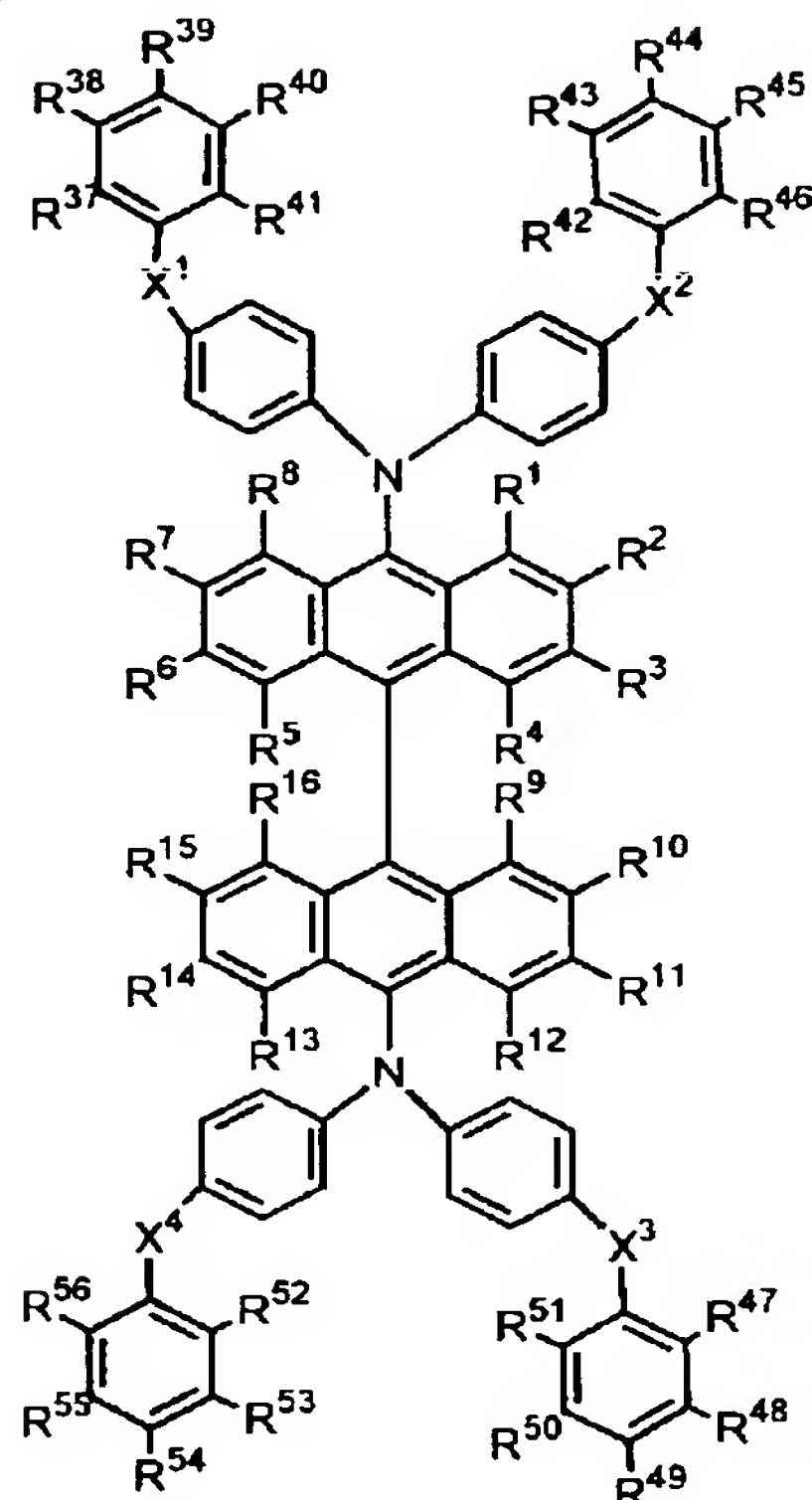
【 0 0 1 2 】 [ 式中、 $R^1 \sim R^{36}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す ( $R^1 \sim R^{36}$  は、隣接した基同士でそれぞれ互いに結合して新たな環を形成してもよい。) 。

【 0 0 1 3 】 更に本発明は、下記一般式 [ 4 ] で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

一般式 [ 4 ]

【 0 0 1 4 】

【 化 9 】



【 0 0 1 5 】 [ 式中、 $R^1 \sim R^{16}$  および  $R^{37} \sim R^{56}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す ( $R^1 \sim R^{16}$  は、隣接した基同士でそれぞれ互いに結合して新たな環を形成してもよい。) 。

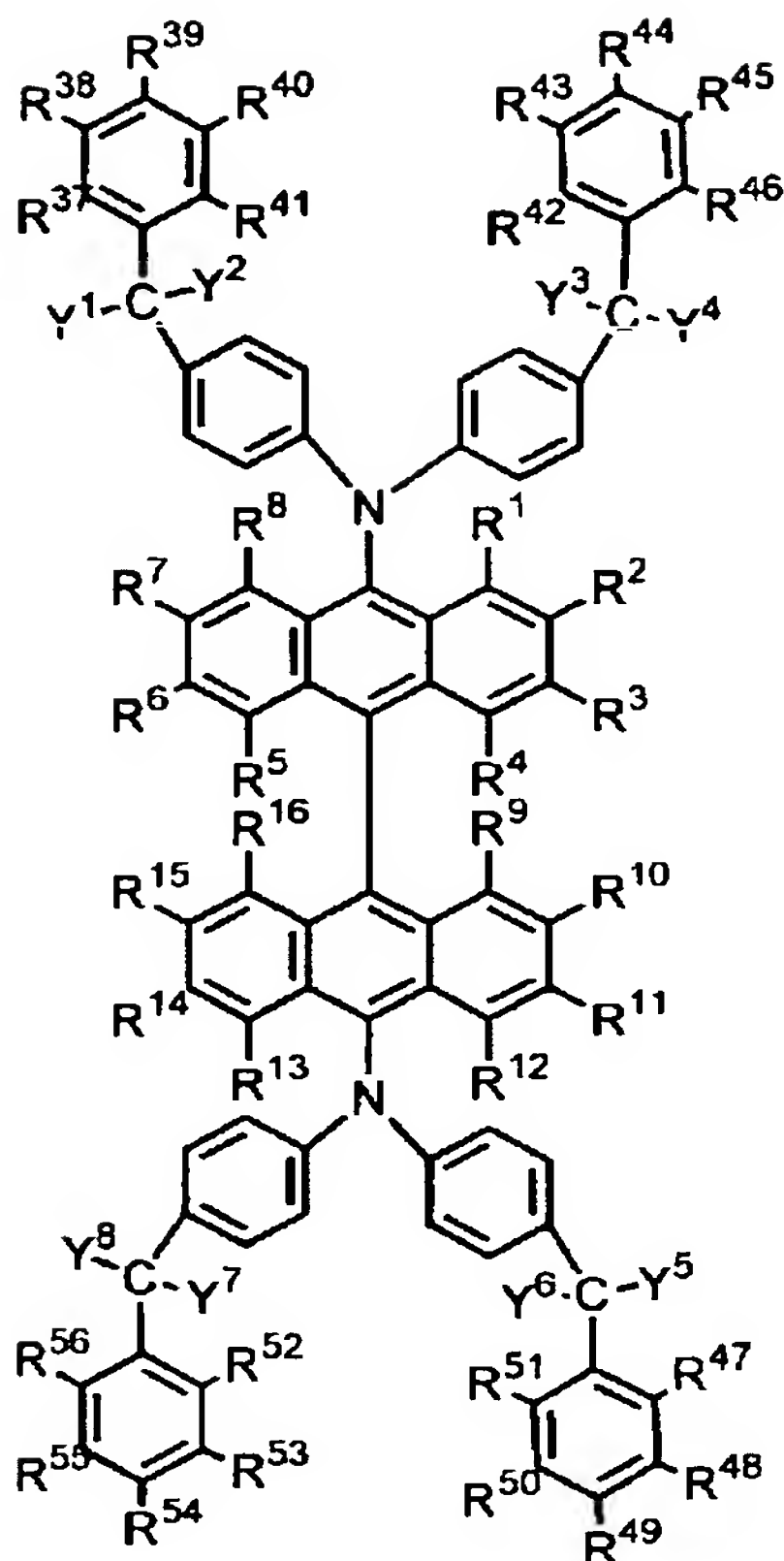
$X^1 \sim X^4$  は、それぞれ独立に、O、S、C=O、SO<sub>2</sub>、(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族環基を表す。ここで、x および y は、0 ～ 2 0 の正の整数を表すが、x + y = 0 となることはない。]

【 0 0 1 6 】 更に本発明は、下記一般式 [ 5 ] で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。

一般式 [ 5 ]

【 0 0 1 7 】

【 化 1 0 】



【0018】〔式中、 $R^1 \sim R^{16}$  および  $R^{37} \sim R^{56}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す ( $R^1 \sim R^{16}$  は、隣接した基同士でそれぞれ互いに結合して新たな環を形成してもよい。)。  $Y^1 \sim Y^8$  は、置換もしくは未置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数 6 ~ 16 のアリール基を表す。また、 $Y^1$  と  $Y^2$ 、 $Y^3$  と  $Y^4$ 、 $Y^5$  と  $Y^6$ 、 $Y^7$  と  $Y^8$  で、置換もしくは未置換の炭素数 5 ~ 7 の脂肪族環基を形成しても良い。〕

【0019】さらに、本発明は一对の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0020】さらに、本発明は一对の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0021】さらに、本発明は一对の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロ

ルミネッセンス素子において、発光層がホスト材料とドーピング材料からなり、該ドーピング材料が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

#### 【0022】

【発明の実施の形態】本発明における一般式〔1〕で示される化合物の  $A^1 \sim A^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の縮合多環基、置換もしくは未置換のアルキルアミノ基、置換もしくは未置換のアリールアミノ基を表す。アルキル基としては、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状又は分岐状アルキル基、シクロアルキル基があり、直鎖状又は分岐状アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基があり、シクロアルキル基の具体例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等がある。

【0023】アルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状又は分岐状アルコキシ基があり、具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等がある。アリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ基、*p*-ニトロフェノキシ基、*p*-*tert*-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等がある。

【0024】縮合多環基としては、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基、インドール基、プリン基、キノリン基、イソキノリン基、シノリン基、キノキサリン基、ベンゾキノリン基、フルオレノン基、カルバゾール基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、チアゾール基、チアジアゾール基、トリアゾール基、イミダゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾトリアゾール基、ベンゾイミダゾール基、ビスベンゾオキサゾール基、ビスベンゾチアゾール基、ビスベンゾイミダゾール基、アントロン基、ジベンゾフラン基、ジベンゾチオフェン基、アントラキノノン基、アクリドン基、フェノチアジン基、ピロリジン基、ジオキササン基、モルフォリン基等がある。

【0025】アルキルアミノ基の具体例としてはエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ベンジルアミノ基、ジベンジルアミノ基等がある。アリールアミノ基の具体例としては、フェニルアミノ基、(3-メチルフェニル)アミノ基、(4-



メチルフェニル) アミノ基、フェニルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジビフェニルアミノ基、ジ(4-メチルビフェニル) アミノ基、ジ(3-メチルフェニル) アミノ基、ジ(4-メチルフェニル) アミノ基、ナフチルフェニルアミノ基、ビス[4-( $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル) フェニル] アミノ基等がある。

【0026】一般式[2]における $A^3 \sim A^6$ は、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等の炭素数6~16で構成されるアリール基であり、それぞれのアリール基は置換基を有していても良い。アリール基の芳香族炭素原子は窒素原子、酸素原子、および硫黄原子に置換されていて良い。このような、異種原子を含むアリール基としては、例えばフラニル基、チオフェニル基、ピロニル基、ピリジン基等がある。又、 $A^3$ と $A^4$ または $A^5$ と $A^6$ とが一体となってカルバゾール基のような窒素原子を含むアリール基を形成しても良い。

【0027】本発明における一般式[1]~[5]で示される化合物の置換基 $R^1 \sim R^{5,6}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の環基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。 $R^1 \sim R^{5,6}$ の隣接する基同士で、それぞれ互いに結合して、フェニル環、ナフチル環、アントリル環、ピレニル環、カルバゾール環、ベンゾピラニル環、シクロヘキシル環等の飽和もしくは不飽和環を形成してもよい。

【0028】 $A^1 \sim A^6$ の有する置換基、および $R^1 \sim R^{5,6}$ の具体例は、ハロゲン原子としては弗素、塩素、臭素、ヨウ素、置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基等の炭素数1~20の未置換のアルキル基の他、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、 $\alpha$ -フェノキシベンジル基、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル基、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -メチルフェニルベンジル基、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、 $\alpha$ -ベンジルオキシベンジル基等の炭素数1~20のアルキル基の置換体があり、置換もしくは未置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、t-オクチルオキシ基等の炭素数1~20の未置換のアルコキシ基の他、1, 1, 1-テトラフルオロエトキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、オクチルフェノキシ基等の炭素

数1~20のアルコキシ基の置換体がある。

【0029】環基としては、単環基と縮合多環基がある。単環基としては、単環シクロアルキル基、単環アリール基、単環複素環基等がある。単環シクロアルキル基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数4~8のシクロアルキル基がある。

【0030】単環アリール基としては、フェニル基がある。単環複素環基としては、チオニル基、チオフェニル基、フラニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、イミダジアゾリル基等がある。

【0031】縮合多環基としては、縮合多環アリール基、縮合多環複素環基、縮合多環シクロアルキル基等がある。縮合多環アリール基としては、ナフチル基、アントラニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、アセナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、ピレニル基等がある。

【0032】縮合多環複素環基としては、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基、フルフリル基、イソチアゾリル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基等がある。その他の縮合多環基として、1-テトラリル基、2-テトラリル基、テトラヒドロキノリル基等がある。

【0033】置換または未置換のアミノ基としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジェチルアミノ基、フェニルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジベンジルアミノ基等がある。

【0034】本発明における一般式[3]および一般式[4]で示される化合物の $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、O、S、C=O、SO<sub>2</sub>、(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族残基を表す。

【0035】置換もしくは未置換のアルキレン基としては、炭素数1~20のアルキレン基もしくはその置換体、置換もしくは未置換の脂肪族残基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数5~7の脂肪族の二価の残基が挙げられる。 $X^1 \sim X^4$ の置換アルキレン基または置換脂肪族残基の置換基としては、 $R^1 \sim R^{5,6}$ で示した置換基がある。

【0036】 $X^1 \sim X^4$ の置換アルキレン基として好ましいものは、2-フェニルイソプロピレン基、ジクロロメチレン基、ジフルオロメチレン基、ベンジレン基、 $\alpha$ -フェノキシベンジレン基、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジ

レン基、 $\alpha$ 、 $\alpha'$  - メチルフェニルベンジレン基、ジフェニルメチレン基、 $\alpha$  - ベンジルオキシベンジレン基などが挙げられる。

【0037】本発明における一般式〔5〕で示される化合物の $Y^1 \sim Y^8$ は、置換もしくは未置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数6～16のアリール基を表す。また、 $Y^1$ と $Y^2$ 、 $Y^3$ と $Y^4$ 、 $Y^5$ と $Y^6$ 、 $Y^7$ と $Y^8$ で、置換もしくは未置換の炭素数5～7の脂肪族環基を形成しても良い。アルキル基および芳香族環基の具体例は、前記の $R^1 \sim R^{5,6}$ で記述したアルキル基およびアリール基が挙げられる。

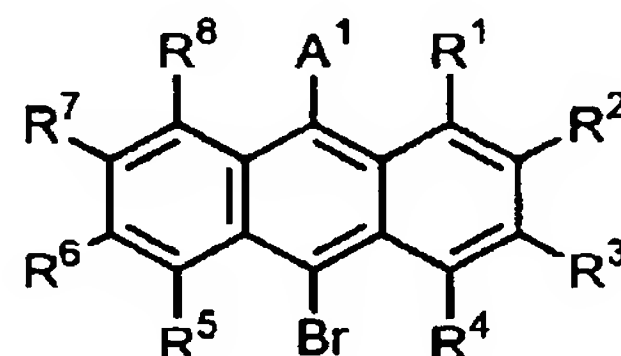
【0038】この化合物の中で、一般式〔3〕～〔5〕で表されるような芳香族環を有している置換基を持つ化合物、もしくは一般式〔1〕～〔5〕の $R^1 \sim R^{5,6}$ の隣接する置換基同士で芳香族環を形成している化合物は、ガラス転移点や融点が高くなり電界発光時における有機層中、有機層間もしくは、有機層と金属電極間で発生するジュール熱に対する耐性（耐熱性）が向上するので、有機EL素子の発光材料として使用した場合、高い発光輝度を示し、長時間発光させる際にも有利である。本発明の化合物は、これらの置換基に限定されるものではない。

【0039】本発明において、一般式〔1〕～〔5〕で表される化合物は例えば次のような方法で合成することが出来る。ジエチルエーテル中で、下記一般式〔6〕の化合物をブチルリチウムと反応させ、これを、塩化コバルト、 $n$ -ブチルブロマイドの存在かで、クロスカップリングさせるか、 $N$ 、 $N$ -ジメチルホルムアミド中、ニ

ッケル触媒を用いて、一般式〔6〕の化合物をクロスカップリングさせるか、テトラヒドロフラン中で金属マグネシウムを用いて、一般式〔7〕の化合物をグリニヤール化し、一般式〔6〕の化合物と、クロスカップリングすることによって得ることが出来る。以下に、本発明の化合物の代表例を表1に具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限定されるものではない。

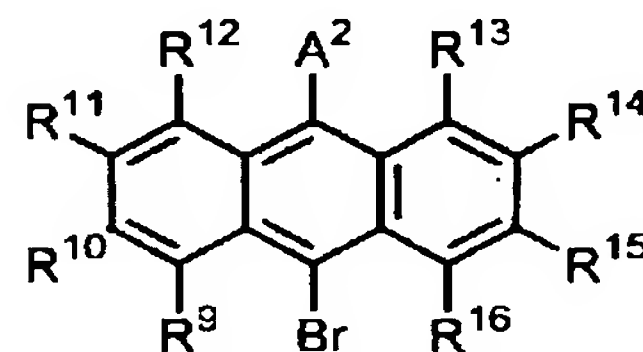
【0040】一般式〔6〕

【化11】



【0041】一般式〔7〕

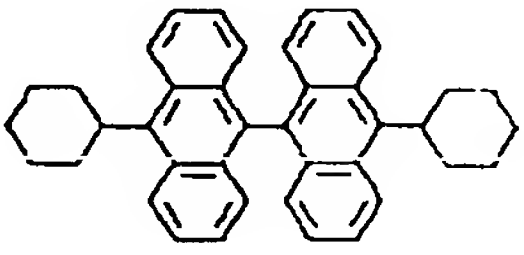
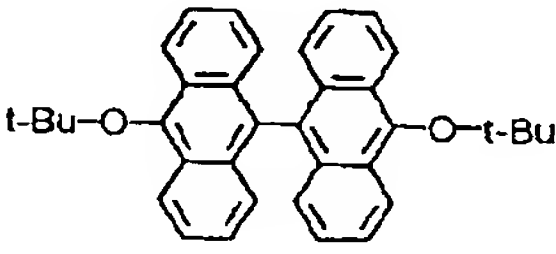
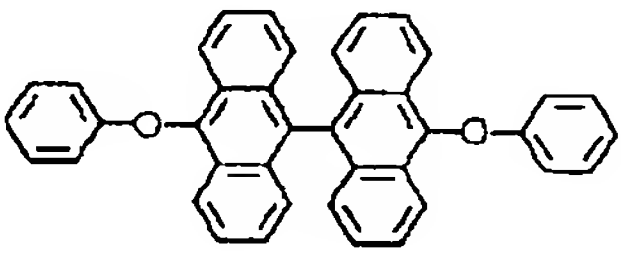
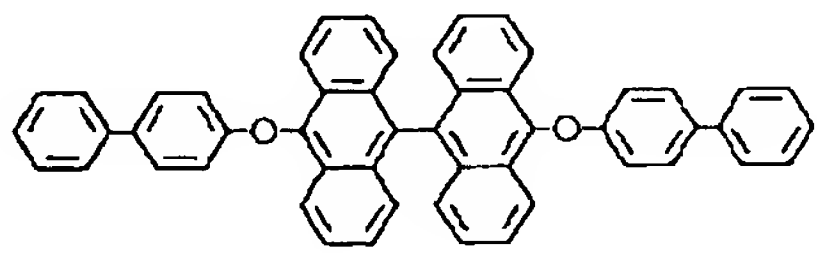
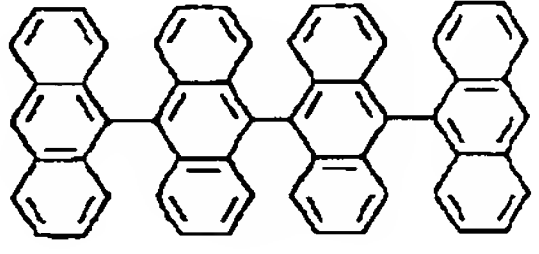
【化12】

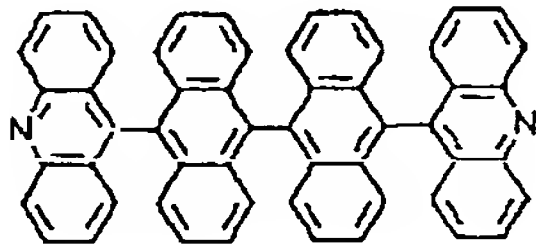
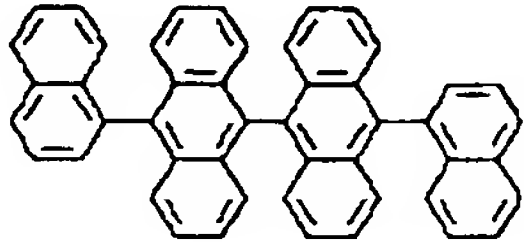
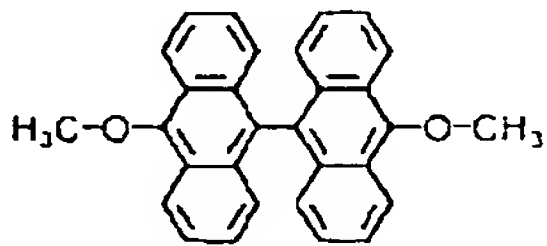
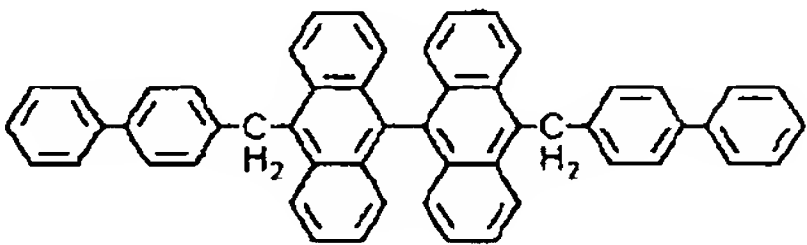
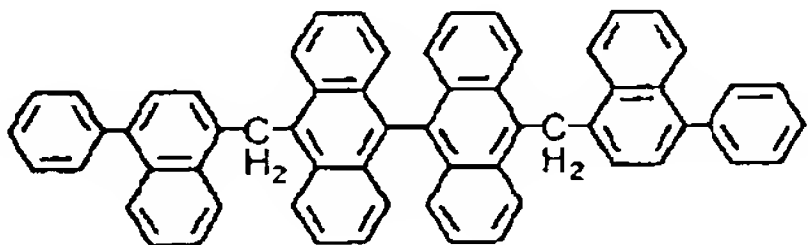


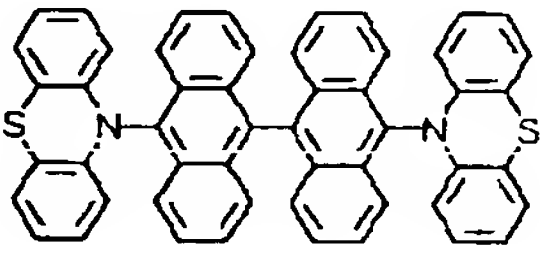
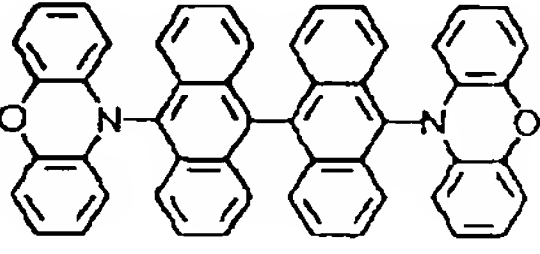
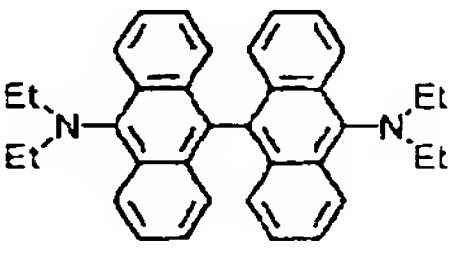
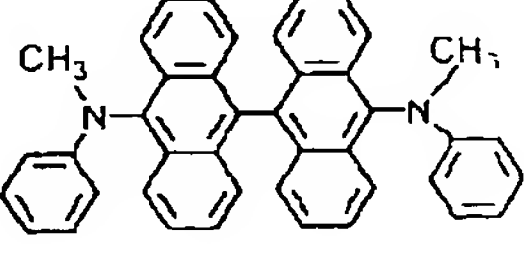
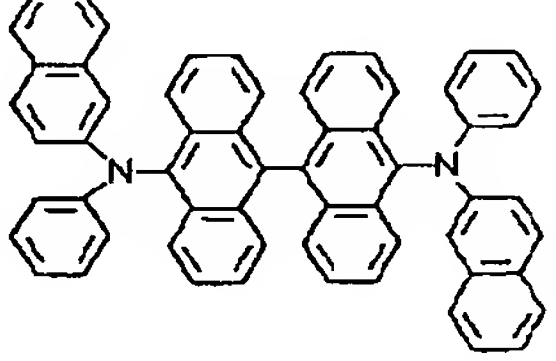
〔式中、 $A^1 \sim A^2$ 、 $R^1 \sim R^{16}$ は、前記と同じである。〕

【0042】

【表1】

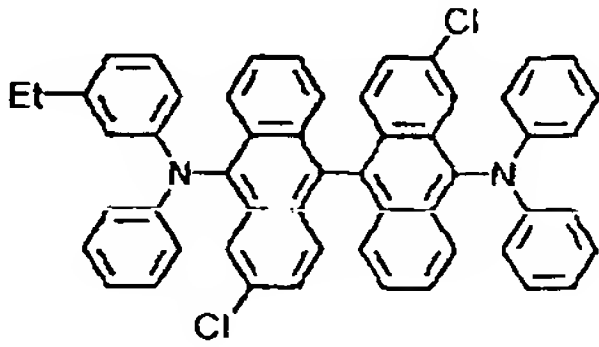
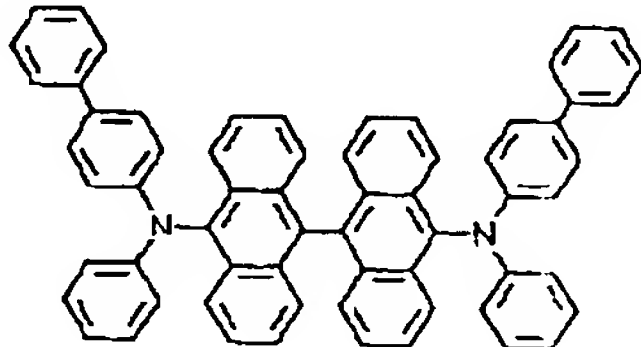
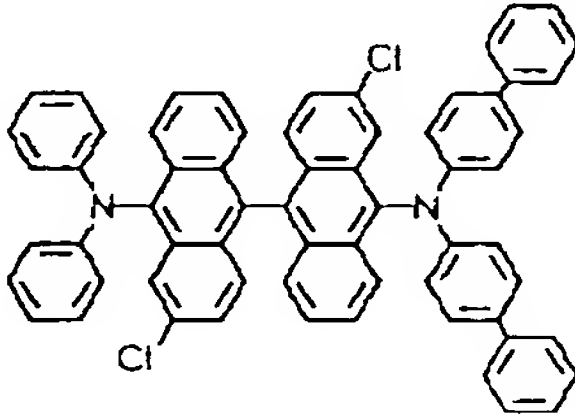
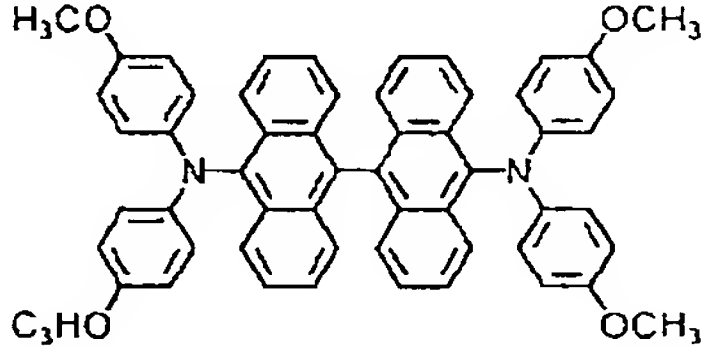
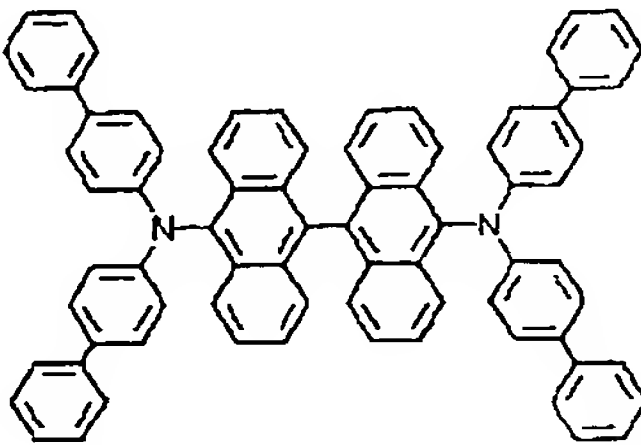
化合物	化学構造
1	
2	
3	
4	
5	

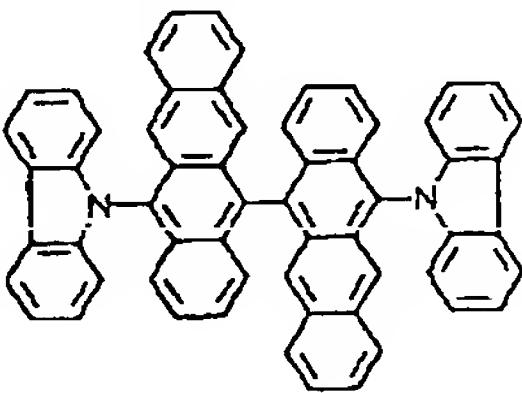
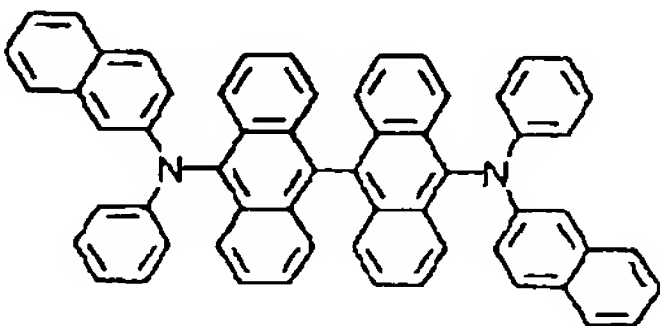
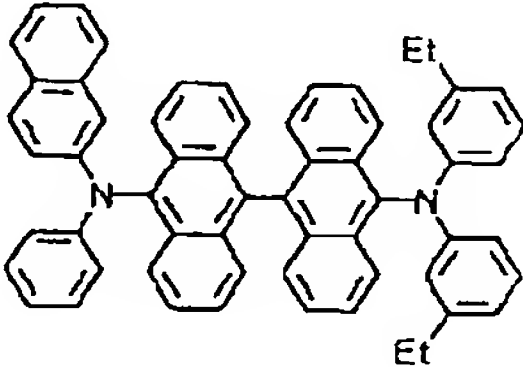
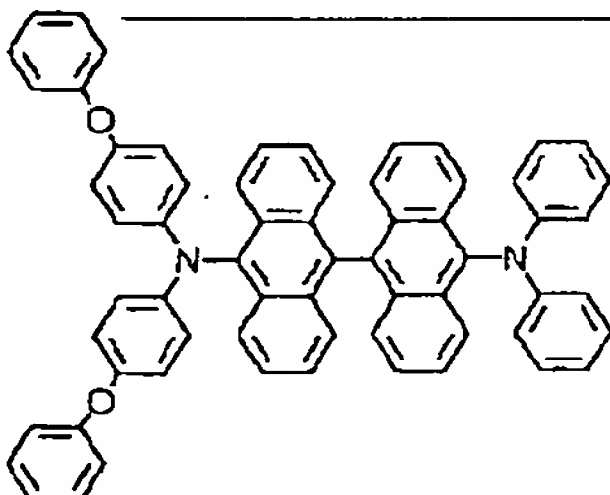
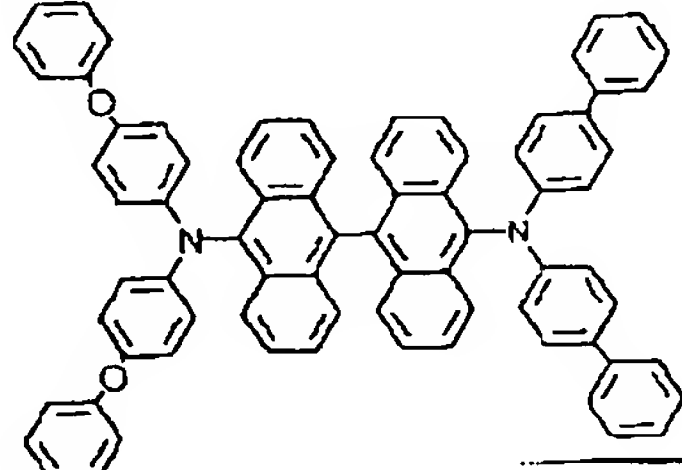
化合物	化学構造
6	
7	
8	
9	
10	

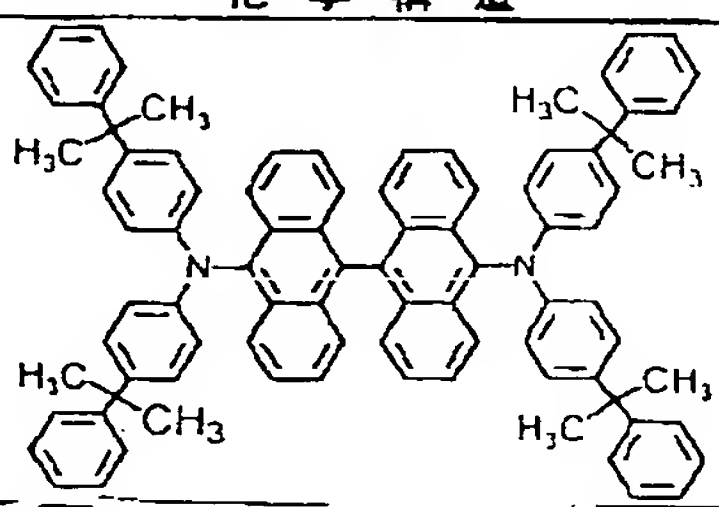
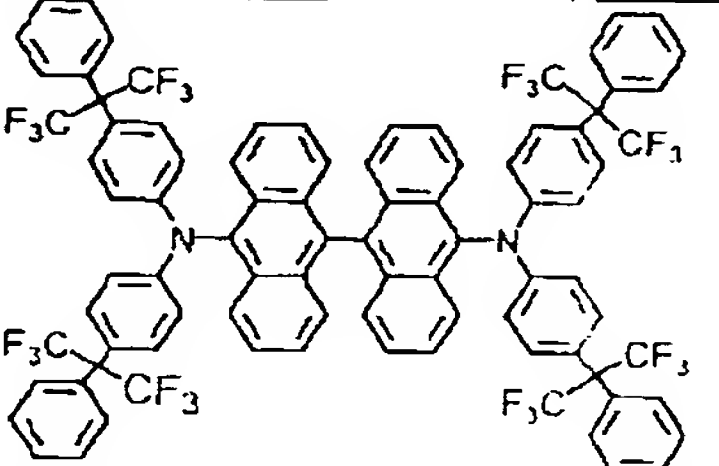
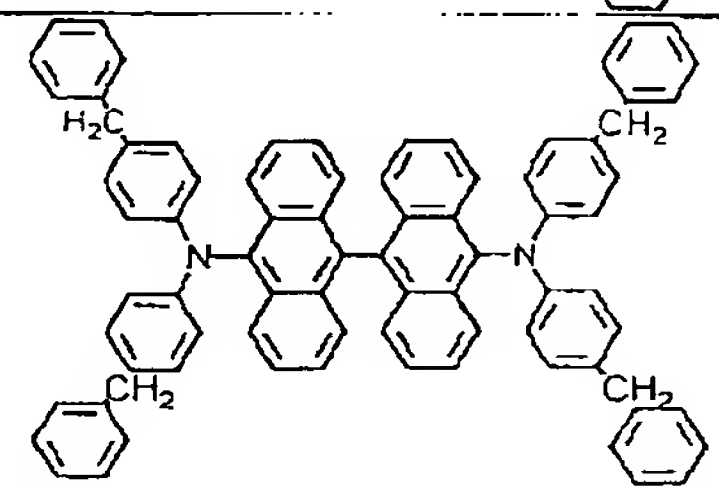
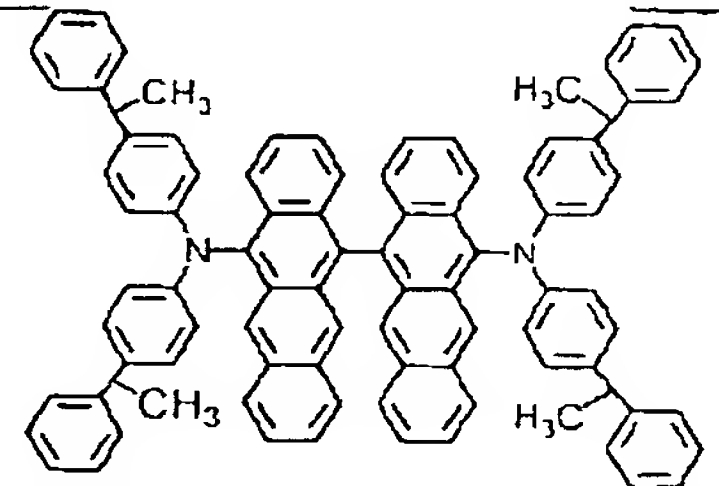
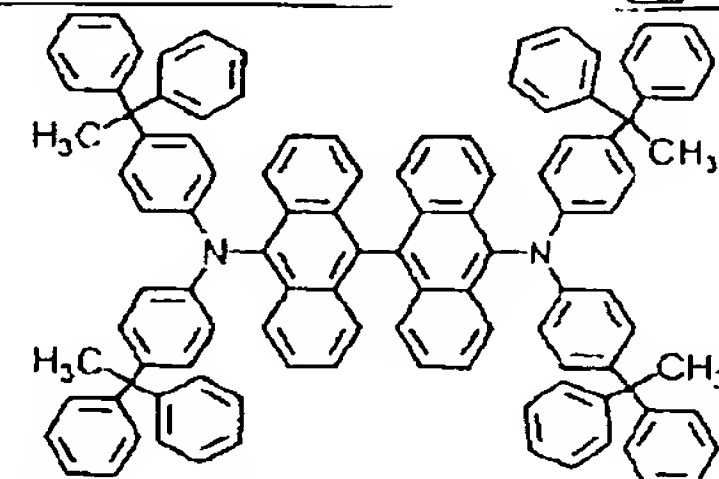
化合物	化学構造
1 1	
1 2	
1 3	
1 4	
1 5	



化合物	化学構造
1 6	
1 7	
1 8	
1 9	
2 0	

化合物	化学構造
2 1	
2 2	
2 3	
2 4	
2 5	

化合物	化学構造
2 6	
2 7	
2 8	
2 9	
3 0	

化合物	化学構造
3 1	
3 2	
3 3	
3 4	
3 5	

化合物	化学構造
3 6	
3 7	
3 8	

【0050】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。多層型は、（陽極／正孔注入層／発光層／陰極）、（陽極／発光層／電子注入層／陰極）、（陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極）の多層構成で積層した有機EL素子がある。本発明の一般式〔1〕～〔5〕で示される化合物は、固体状態において強い蛍光を持つ化合物であり電界発光性に優れているので、発光材料として発光層内で使用することができる。また、一般式〔1〕～〔5〕の化合物は、発光層内においてドーピング材料として発光層中にて最適の割合でドーピングすることにより、高い発光効率および発光波長の最適な選択が可能である。また、一般式〔1〕～〔5〕の化合物は、正孔もしくは電子等のキャリアを輸送することができるので、有機EL素子の正孔注入層もしくは電子注入層に使用することも可能である。

【0051】発光層のホスト材料に、ドーピング材料（ゲスト材料）として一般式〔1〕～〔5〕の化合物を

使用して、発光輝度が高い有機EL素子を得ることもできる。一般式〔1〕～〔5〕の化合物は、発光層内において、ホスト材料に対して0.001重量%～50重量%の範囲で含有されていることが望ましく、更には0.01重量%～10重量%の範囲が効果的である。

【0052】一般式〔1〕～〔5〕の化合物と併せて使用できるホスト材料としては、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、トリアゾール、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、スチルベン、プタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミンフルオレノン、ジアミノアントラセン型トリフェニルアミン、ジアミノフェナントレン型トリフェニルアミン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、トリフェニレン、アントロン等とそれらの誘導体、および、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン等の導電性高分子の高分子材料等がある。

【0053】一般式〔1〕～〔5〕と共に更なるドーピング材料を使用して発光色を変化させることも可能とな



る。一般式〔1〕～〔5〕と共に使用されるドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0054】発光層には、発光材料およびドーピング材料に加えて、必要があれば正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。

【0055】有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。また、必要があれば、発光材料、ドーピング材料、キャリア注入を行う正孔注入材料や電子注入材料を二種類以上組み合わせて使用することも出来る。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良く、正孔もしくは電子が効率よく電極から注入され、層中で輸送される素子構造が選択される。

【0056】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料は、4 e Vより大きな仕事関数を持つものが好適であり、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NE SA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性材料は、4 e Vより小さな仕事関数を持つものが好適であり、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられる。合金としては、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウム、リチウム／アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、加熱の温度、雰囲気、真空度により制御され適切な比率が選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0057】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性を確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を

10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルフォン板、ポリプロピレン板等の透明性樹脂があげられる。

【0058】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピニング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常膜厚は5 nmから10 μmの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

【0059】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの薄膜においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。このような樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0060】正孔注入材料としては、正孔を注入する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーラルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0061】本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体である。具体的には、トリフェニルアミン、トリトリル

アミン、トリルジフェニルアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' - (3-メチルフェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) -1, 1' -フェニル-4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' -ジナフチル-1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) -N, N' - (4-n-ブチルフェニル) -フェナントレン-9, 10-ジアミン、N, N-ビス (4-ジ-4-トリルアミノフェニル) -4-フェニル-シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマー等があるが、これらに限定されるものではない。フタロシアニン (Pc) 誘導体としては、H<sub>2</sub> Pc、Cu Pc、Co Pc、Ni Pc、Zn Pc、Pd Pc、Fe Pc、Mn Pc、Cl Al Pc、Cl Ga Pc、Cl In Pc、Cl Sn Pc、Cl<sub>2</sub> Si Pc、(HO) Al Pc、(HO) Ga Pc、VO Pc、Ti O Pc、Mo O Pc、Ga Pc-O-Ga Pc 等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体等があるが、これらに限定されるものではない。

【0062】電子注入材料としては、電子を注入する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加して増感させることもできる。

【0063】本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。具体的には、金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス (8-ヒドロキシキノリナート) 亜鉛、ビス (8-ヒドロキシキノリナート) 銅、ビス (8-ヒドロキシキノリナート) マンガン、トリス (8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム、トリス (2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム、トリス (8-ヒドロキシキノリナート) ガリウム、ビス (10-ヒドロキシベンゾ [h] キノリナート) ベリリウム、ビス (10-ヒドロキシベンゾ [h] キノリナート) 亜鉛、ビス (2-メチル-8-キノリナート) クロロガリウム、ビス (2-メ

チル-8-キノリナート) (o-クレゾラート) ガリウム、ビス (2-メチル-8-キノリナート) (1-ナフトラート) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリナート) (2-ナフトラート) ガリウム等があるが、これらに限定されるものではない。また、含窒素五員環誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5-ビス (1-フェニル) -1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPOP、2, 5-ビス (1-フェニル) -1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス (1-フェニル) -1, 3, 4-オキサジアゾール、2- (4'-tert-ブチルフェニル) -5- (4"-ビフェニル) 1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス (1-ナフチル) -1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス [2- (5-フェニルオキサジアゾリル)] ベンゼン、1, 4-ビス [2- (5-フェニルオキサジアゾリル) -4-tert-ブチルベンゼン]、2- (4'-tert-ブチルフェニル) -5- (4"-ビフェニル) -1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス (1-ナフチル) -1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス [2- (5-フェニルチアジアゾリル)] ベンゼン、2- (4'-tert-ブチルフェニル) -5- (4"-ビフェニル) -1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス (1-ナフチル) -1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス [2- (5-フェニルトリアゾリル)] ベンゼン等があるが、これらに限定されるものではない。

【0064】本有機EL素子においては、発光層中に、一般式 [1] ~ [5] の化合物の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

【0065】以上のように、有機EL素子の発光層に本発明の化合物を用い、更には特定の正孔注入層もしくは電子注入層と組み合わせることにより、発光効率、最大発光輝度等の有機EL素子特性を改良することができた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることができた。

【0066】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0067】本発明の材料は、有機EL素子、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等

の分野においても使用できる。

#### 【 0 0 6 8 】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

#### 化合物 ( 1 6 ) の合成方法

ジエチルエーテル 3 0 0 m l をフラスコに入れ、窒素気流下、9 - ( ジー p - トリルアミノ ) - 1 0 - プロモアントラセン 4 . 5 2 g を溶かした。これに、n - ブチルリチウム ( 1 . 6 M ヘキサン溶液 ) 6 . 9 m l をゆっくり加え、白色のリチウム化合物を作った。さらに、塩化コバルト 0 . 0 5 g 、 n - ブチルプロマイド 2 m l を加え、2 4 時間、室温にて攪拌を行った。反応終了後、水を加え生じた沈殿をろ過し集めた。沈殿をシリカゲルでカラム精製を行い、黄色の粉末 1 . 8 g を得た。これを、昇華により精製した。NMR、FD-MS、IR によって化合物の生成を確認した。化合物 ( 1 6 ) の IR スペクトル図を図 1 に示す。

#### 【 0 0 6 9 】化合物 ( 2 4 ) の合成方法

N, N - ジメチルホルムアミド 2 0 m l をフラスコに入れ、窒素気流下、9 - ( ジー p - メトキシフェニルアミノ ) - 1 0 - プロモアントラセン 1 0 g 、ビス ( 1 , 5 - シクロオクタジェン ) ニッケル 0 . 3 7 g 、2 , 2' - ビピリジン 0 . 2 g 、1 , 5 - シクロオクタジェン 0 . 2 m l を加え、6 0 °C にて、2 4 時間加熱攪拌を行った。反応終了後、水を加え生じた沈殿をろ過し集めた。沈殿をシリカゲルでカラム精製をおこなった後、昇華精製し、3 . 5 g の青色個体を得た。NMR、FD-MS、IR スペクトルによって化合物の生成を確認した。

#### 【 0 0 7 0 】化合物 ( 3 0 ) の合成方法

アルゴン気流下、THF 2 0 m l と、9 - ( ジー p - フェノキシフェニルアミノ ) - 1 0 - プロモアントラセン 4 g 、グリニヤール反応用のマグネシウム 0 . 2 6 g をフラスコに入れ、一片のヨウ素を加え、グリニヤール化した。反応溶液は、白色の乳液状になり、マグネシウムが反応した事を確認した後、この反応溶液中にビス ( トリフェニルホスフィン ) ニッケル ( II ) クロライド 0 . 4 g と、THF 5 0 m l に溶解した、9 - プロモ - 1 0 - ( ジー p - ビフェニルアミノフェニル ) アントラセン 5 g を加え、6 0 °C にて 1 0 時間、加熱攪拌を行った。反応終了後、3 % 塩酸水を加え生じた沈殿をろ過し集めた。沈殿をシリカゲルでカラム精製をおこなった。得られた薄い黄色の個体 2 . 5 g を、昇華精製し、0 . 8 g の化合物 ( 3 0 ) を得た。NMR、FD-MS、IR スペクトルによって化合物の生成を確認した。

#### 【 0 0 7 1 】実施例 1

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、発光材料として表 1 の化合物 ( 1 5 ) 、2 , 5 - ビス ( 1 - ナフチル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂 ( 帝人化成 : パンライト K - 1 3 0 0 ) を 5 : 3 : 2

の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚 1 0 0 n m の発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を 1 0 : 1 で混合した合金で膜厚 1 5 0 n m の電極を形成して有機 EL 素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧 5 V で 1 2 0 ( c d / m<sup>2</sup> ) 、最高輝度 1 1 0 0 ( c d / m<sup>2</sup> ) 、発光効率 0 . 7 0 ( l m / W ) の緑色発光が得られた。

#### 【 0 0 7 2 】実施例 2

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、N, N' - ( 3 - メチルフェニル ) - N, N' - ジフェニル - 1 , 1 - ビフェニル - 4 , 4 - ジアミン ( TPD ) を真空蒸着して、膜厚 2 0 n m の正孔注入層を得た。次いで、化合物 ( 1 6 ) を蒸着し膜厚 4 0 n m の発光層を作成し、トリス ( 8 - ヒドロキシキノリン ) アルミニウム錯体 ( Alq3 ) を蒸着し、膜厚 3 0 n m の電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を 1 0 : 1 で混合した合金で膜厚 1 0 0 n m の電極を形成して有機 EL 素子を得た。正孔注入層および発光層は 1 0<sup>-6</sup> T o r r の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧 5 V で発光輝度 1 0 0 ( c d / m<sup>2</sup> ) 、最大発光輝度 1 5 0 0 0 ( c d / m<sup>2</sup> ) 、5 V の時の発光効率 1 . 5 ( l m / W ) の青緑色発光が得られた。

#### 【 0 0 7 3 】実施例 3

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、化合物 ( 2 5 ) を塩化メチレンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚 5 0 n m の正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス ( 2 - メチル - 8 - キノリナート ) ( 1 - ナフトラート ) ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚 1 0 n m の電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を 1 0 : 1 で混合した合金で膜厚 1 0 0 n m の電極を形成して有機 EL 素子を得た。発光層および電子注入層は 1 0<sup>-6</sup> T o r r の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧 5 V で 3 0 0 ( c d / m<sup>2</sup> ) 、最高輝度 2 2 0 0 ( c d / m<sup>2</sup> ) 、発光効率 0 . 8 0 ( l m / W ) の青緑色発光が得られた。

#### 【 0 0 7 4 】実施例 4

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、化合物 ( 2 7 ) を真空蒸着して、膜厚 5 0 n m の正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス ( 2 - メチル - 8 - キノリナート ) ( 1 - ナフトラート ) ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚 1 0 n m の電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を 1 0 : 1 で混合した合金で膜厚 1 0 0 n m の電極を形成して有機 EL 素子を得た。発光層および電子注入層は 1 0<sup>-6</sup> T o r r の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧 5 V で 4 0 0 ( c d / m<sup>2</sup> ) 、最高輝度 1 0 2 0 0 ( c d / m<sup>2</sup> ) 、発光効率 1 . 1 0 ( l m / W ) の青緑色発光が得られた。

#### 【 0 0 7 5 】実施例 5 ~ 4 0

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、下記化学構造で



37

示される化合物 ( 3 9 ) を真空蒸着して、膜厚 2 0 n m に正孔注入層を形成した。次いで、発光材料として、表 1 の化合物を真空蒸着して膜厚 2 0 n m の発光層を得た。次いで、ビス ( 2 - メチル - 8 - キノリナート )

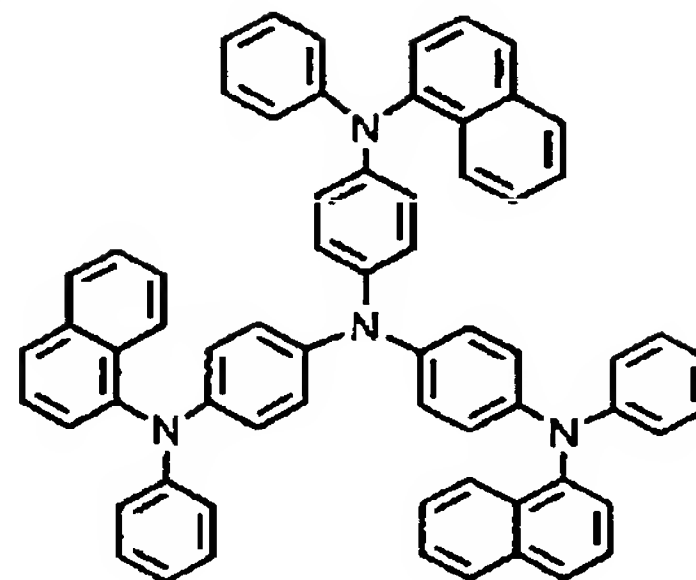
( 1 - ナフトラート ) ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚 1 0 n m の電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を 1 0 : 1 で混合した合金で膜厚 1 0 0 n m の電極を形成して有機 E L 素子を得た。正孔注入層および発光層は  $1 0^{-6}$  T o r r の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を表 2 に示す。ここの発光輝度は、直流電圧 5 V 印可時の輝度である。本実施例の有機 E L 素子は、全て最高輝度 1 0 0 0 0 ( c d / m<sup>2</sup> ) 以上の高輝度特性を有し、また、目的の発光色を得ることができた。

10

38

【 0 0 7 6 】 化合物 ( 3 9 )

【 化 1 3 】



【 0 0 7 7 】

【 表 2 】

実施例	化合物	発光輝度 ( c d / m <sup>2</sup> )	最大発光輝度 ( c d / m <sup>2</sup> )	発光効率 ( l m / W )
5	( 1 )	3 5 0	1 5 0 0 0	1. 5
6	( 2 )	3 9 0	1 2 0 0 0	1. 0
7	( 3 )	3 8 0	2 5 0 0 0	2. 1
8	( 4 )	2 9 0	3 2 0 0 0	2. 0
9	( 5 )	3 6 0	3 5 0 0 0	2. 2
1 0	( 6 )	3 9 0	2 5 0 0 0	2. 3
1 1	( 7 )	5 0 0	2 1 0 0 0	1. 9
1 2	( 8 )	6 5 0	1 2 0 0 0	1. 1
1 3	( 9 )	2 9 0	2 6 0 0 0	2. 0
1 4	( 1 0 )	3 9 0	2 0 0 0 0	1. 8
1 5	( 1 1 )	3 6 0	1 5 0 0 0	1. 3
1 6	( 1 2 )	2 9 0	1 6 0 0 0	1. 5
1 7	( 1 3 )	3 7 0	1 8 0 0 0	1. 7
1 8	( 1 4 )	4 1 0	1 5 0 0 0	1. 3
1 9	( 1 5 )	4 5 0	2 1 0 0 0	2. 0
2 0	( 1 6 )	2 8 0	3 5 0 0 0	2. 9
2 1	( 1 7 )	2 6 0	2 4 0 0 0	2. 3
2 2	( 1 8 )	5 5 0	2 7 0 0 0	2. 1
2 3	( 1 9 )	5 3 0	3 1 0 0 0	2. 0
2 4	( 2 0 )	5 2 0	2 6 0 0 0	2. 3
2 5	( 2 1 )	4 9 0	1 8 0 0 0	1. 6
2 6	( 2 2 )	5 3 0	2 2 0 0 0	2. 0
2 7	( 2 3 )	5 9 0	1 6 0 0 0	1. 2
2 8	( 2 4 )	6 0 0	2 0 0 0 0	1. 3
2 9	( 2 5 )	2 6 0	3 1 0 0 0	2. 5
3 0	( 2 6 )	3 9 0	2 5 0 0 0	2. 6
3 1	( 2 7 )	3 5 0	2 3 0 0 0	2. 3
3 2	( 2 8 )	3 2 0	1 9 0 0 0	1. 3
3 3	( 2 9 )	3 9 0	2 6 0 0 0	2. 1
3 4	( 3 0 )	5 0 0	2 6 0 0 0	2. 3
3 5	( 3 1 )	5 2 0	3 0 0 0 0	2. 4
3 6	( 3 2 )	3 0 0	3 2 0 0 0	2. 0
3 7	( 3 3 )	3 9 0	2 9 0 0 0	2. 0
3 8	( 3 4 )	3 1 0	2 6 0 0 0	2. 9
3 9	( 3 5 )	4 1 0	2 1 0 0 0	2. 6
4 0	( 3 6 )	3 6 0	3 0 0 0 0	2. 9

【 0 0 7 8 】 実施例 4 1

洗浄した I T O 電極付きガラス板上に、4、4'、4'' - トリス [ N - ( 3 - メチルフェニル ) - N - フェニルアミノ ] トリフェニルアミンを真空蒸着して、膜厚 4 0 n m の正孔注入層を得た。次いで、4、4' - ビス [ N - ( 1 - ナフチル ) - N - フェニルアミノ ] ビフェニル (  $\alpha$  - N P D ) を真空蒸着して、膜厚 1 0 n m の第二正孔注入層を得た。さらに、化合物 ( 3 1 ) を真空蒸着して、膜厚 3 0 n m の発光層を作成し、さらにビス ( 2 -

メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート ) ( 1 - フェノラート ) ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚 3 0 n m の電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを 2 5 : 1 で混合した合金で膜厚 1 5 0 n m の電極を形成して、有機 E L 素子を得た。正孔注入層および発光層は  $1 0^{-6}$  T o r r の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧 5 V で発光輝度 3 1 0 ( c d / m<sup>2</sup> ) 、最大発光輝度 2 9 0 0 0 ( c d / m<sup>2</sup> ) 、発光効率 2. 8 ( l m / W ) の青緑色発光が得られた。

【 0 0 7 9 】 実施例 4 2

I T O 電極と化合物 ( 3 3 ) との間に、無金属フタロシ

50

アニンの膜厚 5 nm の正孔注入層を設ける以外は、実施例 3 と同様の方法で有機 EL 素子を作製した。この素子は、直流電圧 5 V で 1200 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、最高輝度 19000 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、発光効率 1.70 ( $\text{lm}/\text{W}$ ) の青緑色発光が得られた。

【0080】実施例 43

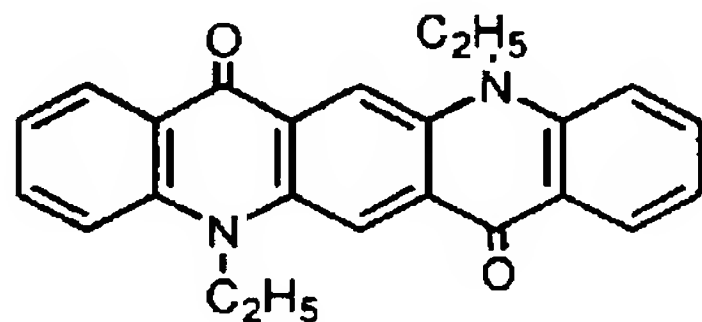
4、4'、4''-トリス [N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ] トリフェニルアミンの代わりに無金属フタロシアニンの膜厚 20 nm の正孔注入層を設ける以外は、実施例 41 と同様の方法で有機 EL 素子を作製した。この素子は、直流電圧 5 V で 250 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、最高輝度 15000 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、発光効率 1.30 ( $\text{lm}/\text{W}$ ) の青緑色発光が得られた。

【0081】実施例 44

発光層として、化合物 (36) : 化合物 (40) を 100 : 1 の割合で蒸着した膜厚 10 nm の正孔注入層を設ける以外は、実施例 41 と同様の方法で有機 EL 素子を作製した。この素子は、直流電圧 5 V で 1100 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、最高輝度 25000 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、発光効率 2.10 ( $\text{lm}/\text{W}$ ) の青緑色発光が得られた。

【0082】化合物 (40)

【化 14】



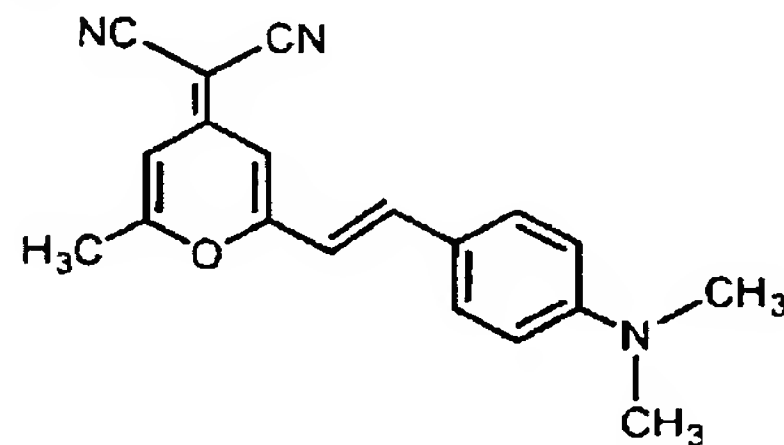
【0083】実施例 45

発光層として、化合物 (36) : 化合物 (41) を 100 : 1 の割合で蒸着した膜厚 10 nm の正孔注入層を設

ける以外は、実施例 41 と同様の方法で有機 EL 素子を作製した。この素子は、直流電圧 5 V で 600 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、最高輝度 12000 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、発光効率 1.10 ( $\text{lm}/\text{W}$ ) の橙色発光が得られた。

【0084】化合物 (41)

【化 15】



【0085】本実施例で示された有機 EL 素子は、二層型以上の素子構成において、最大発光輝度 10000 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) 以上の発光が得られ、全て高い発光効率を得ることができた。本実施例で示された有機 EL 素子について、3 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) で連続発光させたところ、1000 時間以上安定な発光を観測することができた。本発明の有機 EL 素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

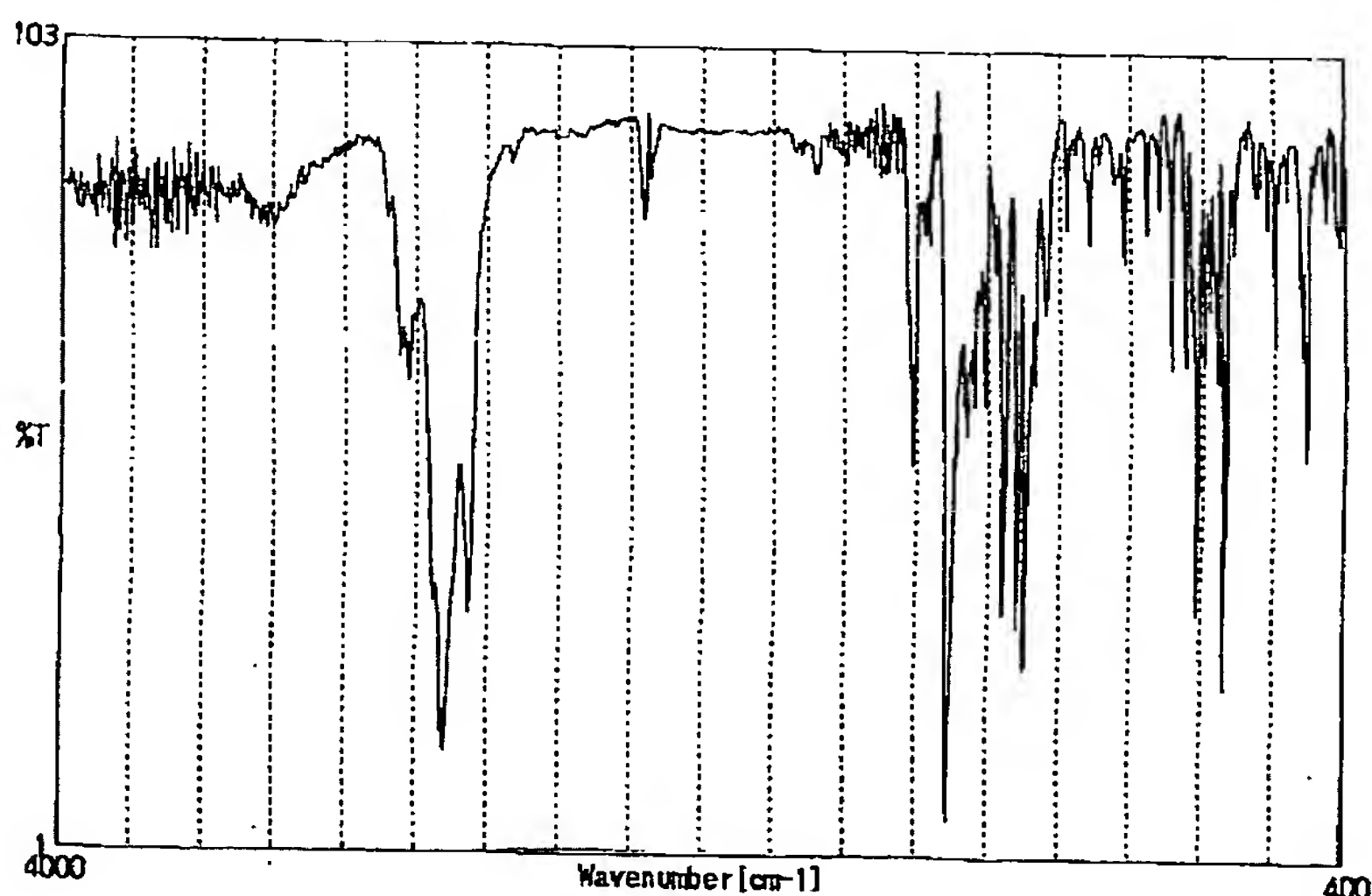
【0086】

【発明の効果】本発明の有機 EL 素子材料を発光材料として使用した有機 EL 素子は、従来に比べて高い発光効率で高輝度の発光を示し、長寿命の有機 EL 素子を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】化合物 (16) の赤外線吸収スペクトル図

【図 1】





フロントページの続き

(72)発明者 奥津 聡  
東京都中央区京橋二丁目 3 番13号 東洋イ  
ンキ製造株式会社内

(72)発明者 榎田 年男  
東京都中央区京橋二丁目 3 番13号 東洋イ  
ンキ製造株式会社内